



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01J 35/00, 23/34, B01D 53/94	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/67904 (43) Date de publication internationale: 16 novembre 2000 (16.11.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01227 (22) Date de dépôt international: 5 mai 2000 (05.05.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/05843 7 mai 1999 (07.05.99) FR 99/05869 7 mai 1999 (07.05.99) FR 99/05872 7 mai 1999 (07.05.99) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). ECIA [FR/FR]; 276, Rue Louis Blériot, F-92100 Boulogne (FR). RENAULT [FR/FR]; 34, Quai du Point du Jour, F-92100 Boulogne (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERT, Christian [FR/FR]; 14, rue des 4 Vents, F-91360 Epinay-sur-Orge (FR). BIRCHEM, Thierry [FR/FR]; 33, avenue Raymond Poincaré, F-75116 Paris (FR). BOULY, Christophe [FR/FR]; 32, rue Cuvier, F-25700 Valentigney (FR). GUYON, Marc [FR/FR]; 27, avenue de la République, Bât. A3, F-91290 Arpajon (FR). HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvieux (FR). MORAL, Najat [FR/FR]; 29, place Guillaume Apollinaire, F-91240 Saint-Michel-sur-Orge (FR). PONTIER, Thierry		[FR/FR]; 1, place Saint-Martin, F-25200 Montbéliard (FR). SARDA, Christian [FR/FR]; 2, impasse des Cerisiers, F-25230 Dasle (FR). SEGUELONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget-de-l'Isle, F-92800 Puteaux (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 25, Quai Paul Doumer, F-92400 Courbevoie (FR). (81) Etats désignés: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ariapo (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COMPOSITION FOR USE AS NOX TRAP, COMBINING TWO COMPOSITIONS BASED ON MANGANESE AND ANOTHER ELEMENT SELECTED AMONG THE ALKALINES, ALKALINE-EARTHS AND RARE EARTHS AND USE THEREOF FOR TREATING EXHAUST GASES		
(54) Titre: COMPOSE UTILISABLE COMME PIEGE A NOx, ASSOCIANT DEUX COMPOSITIONS A BASE DE MANGANESE ET D'UN AUTRE ELEMENT CHOISI PARMI LES ALCALINS, LES ALCALINO-TERREUX ET LES TERRES RARES ET SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES GAZ D'ECHAPPEMENT		
(57) Abstract <p>The invention concerns a compound and its use as NO_x trap in the treatment of exhaust gases. Said compound is characterised in that it comprises a combination of: a first composition comprising a support and an active phase, the active phase being based on manganese and at least another element A selected among the alkalines and alkaline earths, the manganese and the element A being chemically bound, a second composition comprising a support and an active phase based on manganese and at least another element B selected among the alkalines, the alkaline-earths and rare earths, said second composition having or capable of having a specific surface area of at least 10 m²/g after being calcined for 8 hours at 800 °C.</p>		
(57) Abrégé <p>L'invention concerne un composé et son utilisation comme piège à NO_x dans le traitement des gaz d'échappement. Ce composé est caractérisé en ce qu'il comprend une association: d'une première composition comprenant un support et une phase active, la phase active étant à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A étant chimiquement liés; d'une seconde composition comprenant un support et une phase active à base de manganèse et d'au moins un autre élément B choisi parmi les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, cette seconde composition présentant ou étant susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins 10m²/g après calcination 8 heures à 800 °C.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	B Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSE UTILISABLE COMME PIEGE A NOx, ASSOCIANT DEUX
COMPOSITIONS A BASE DE MANGANESE ET D'UN AUTRE ELEMENT CHOISI
PARMI LES ALCALINS, LES ALCALINO-TERREUX ET LES TERRES RARES ET
SON UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES GAZ D'ECHAPPEMENT**

5

La présente invention concerne un composé utilisable comme piège à Nox, associant deux compositions dont les phases actives sont à base de manganèse et d'un autre élément choisi parmi les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares et son utilisation dans le traitement des gaz d'échappement.

On sait que la réduction des émissions des oxydes d'azote (NOx) des gaz d'échappement des moteurs d'automobiles notamment, est effectuée à l'aide de catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents dans le mélange. Tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène d'au moins 5% par exemple. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx dans ce cas. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile qui s'étendent maintenant à ces moteurs.

Pour résoudre ce problème, on a proposé notamment des systèmes appelés pièges à NOx, qui sont capables d'oxyder NO en NO₂ puis d'adsorber le NO₂ ainsi formé. Dans certaines conditions, le NO₂ est relargué puis réduit en N₂ par des espèces réductrices contenues dans les gaz d'échappement. Ces pièges à NOx ont encore toutefois certains inconvénients. Ainsi, on a pu constater à la suite de leur vieillissement, qu'ils ont tendance à ne plus fonctionner que dans une gamme de température élevée et ils présentent de ce fait une fenêtre de fonctionnement réduite. Il serait donc intéressant de pouvoir disposer d'un système pouvant fonctionner sur une gamme de température plus large. Par ailleurs, ils sont généralement à base de métaux précieux. Or, ces métaux sont chers et leur disponibilité peut être problématique. Il serait aussi intéressant de pouvoir disposer de catalyseurs sans métaux précieux pour en réduire les coûts.

L'objet de l'invention est donc la mise au point d'un composé qui peut être utilisé dans une plus large gamme de températures et, éventuellement, en l'absence de métal précieux.

Dans ce but, le composé de l'invention, utilisable comme piège à NOx, est caractérisé en ce qu'il comprend une association :

- d'une première composition comprenant un support et une phase active, la phase active étant à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A étant chimiquement liés;
- 5 - d'une seconde composition comprenant un support et une phase active à base de manganèse et d'au moins un autre élément B choisi parmi les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, cette seconde composition présentant ou étant susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins $10\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 8 heures à
- 10 800°C .

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que d'un exemple concret mais non limitatif destiné à l'illustrer.

Pour l'ensemble de la description, on entend par terres rares les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Par ailleurs, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Le composé de l'invention se caractérise par l'association de deux compositions spécifiques qui vont maintenant être décrites plus particulièrement.

Ces compositions comprennent un support et une phase active. Le terme support doit être pris dans un sens large pour désigner, dans la composition, le ou les éléments majoritaires et/ou soit sans activité catalytique ni activité de piégeage propre, soit présentant une activité catalytique ou de piégeage non équivalente à celle de la phase active; et sur lequel ou sur lesquels sont déposés les autres éléments. Pour simplifier, on parlera dans la suite de la description de support et de phase active ou supportée mais on comprendra que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase active ou supportée était présent dans le support, par exemple en y ayant été introduit lors de la préparation même du support.

La première composition est décrite ci-dessous.

Cette composition comprend une phase active qui est à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux. Comme élément alcalin, on peut citer plus particulièrement le sodium et le potassium. Comme élément alcalino-terreux, on peut mentionner notamment le baryum. Comme la composition peut comprendre un ou plusieurs éléments A, toute référence dans la suite

de la description à l'élément A devra donc être comprise comme pouvant s'appliquer aussi au cas où il y aurait plusieurs éléments A.

Par ailleurs, les éléments manganèse et A sont présents dans cette première composition sous une forme chimiquement liée. On entend par là qu'il y a des liaisons
5 chimiques entre le manganèse et l'élément A résultant d'une réaction entre eux, ces deux éléments n'étant pas simplement juxtaposés comme dans un simple mélange. Ainsi, les éléments manganèse et A peuvent être présents sous la forme d'un composé ou d'une phase de type oxyde mixte. Ce composé ou cette phase peuvent notamment être représentés par la formule $A_xMn_yO_{2+\delta}$ (1) dans laquelle $0,5 \leq y/x \leq 6$, la valeur de δ
10 dépendant de la nature de l'élément A et de l'état d'oxydation du manganèse. Comme phase ou composé de formule (1) on peut citer à titre d'exemple ceux du type vernadite, hollandite, romanéchite ou psilomélane, birnessite, todorokite, busserite ou lithiophorite. Le composé peut être éventuellement hydraté. Le composé peut par ailleurs avoir une structure lamellaire de type CdI_2 . La formule (1) est donnée ici à titre illustratif, on ne
15 sortirait pas du cadre de la présente invention si le composé présentait une formule différente dans la mesure bien entendu où le manganèse et l'élément A seraient bien chimiquement liés.

L'analyse par RX ou par microscopie électronique permet de mettre en évidence la présence d'un tel composé.

20 Le degré d'oxydation du manganèse peut varier entre 2 et 7 et, plus particulièrement entre 3 et 7.

Dans le cas du potassium, cet élément et le manganèse peuvent être présents sous la forme d'un composé de type $K_2Mn_4O_8$. Dans le cas du baryum, il peut s'agir d'un composé de type $BaMnO_3$.

25 L'invention couvre le cas où la phase active de la première composition consiste essentiellement en du manganèse et en un ou plusieurs autres éléments A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A étant chimiquement liés. Par "consiste essentiellement" on entend que la composition de l'invention peut avoir une activité de piège à NO_x en l'absence dans la phase active de tout élément autre
30 que le manganèse et le ou les éléments A, comme par exemple un élément du type métal précieux ou autre métal utilisé habituellement en catalyse.

La première compositions comprend en outre un support. Comme support, on peut mettre en œuvre tout support poreux utilisable dans le domaine de la catalyse. Il est préférable que ce support présente une inertie chimique vis à vis des éléments
35 manganèse et A suffisante pour éviter une réaction substantielle d'un ou de ces éléments avec le support qui serait susceptible de gêner la création d'une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A. Toutefois, dans le cas d'une réaction entre le support et ces éléments, il est possible de mettre en œuvre des quantités plus

importantes de manganèse et d'élément A pour obtenir la liaison chimique recherchée entre ces éléments.

5 Ce support peut être à base d'alumine. On peut utiliser ici tout type d'alumine susceptible de présenter une surface spécifique suffisante pour une application en catalyse. On peut mentionner les aluminas issues de la déshydratation rapide d'au moins un hydroxyde d'aluminium, tel que la bayerite, l'hydrargillite ou gibbsite, la nordstrandite, et/ou d'au moins un oxyhydroxyde d'aluminium tel que la boehmite, la pseudoboehmite et le diaspore.

10 On peut aussi utiliser une alumine stabilisée. Comme élément stabilisant on peut citer les terres rares, le baryum, le silicium, le titane et le zirconium. Comme terre rare on peut mentionner tout particulièrement le cérium, le lanthane ou le mélange lanthane-néodyme.

15 La préparation de l'alumine stabilisée se fait d'une manière connue en soi, notamment par imprégnation de l'alumine par des solutions de sels, comme les nitrates, des éléments stabilisants précités ou encore par coséchage d'un précurseur d'alumine et de sels de ces éléments puis calcination.

Le support peut aussi être à base d'un oxyde choisi parmi l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium ou leurs mélanges.

20 On peut mentionner notamment pour les mélanges d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium ceux décrits dans les demandes de brevets EP-A- 605274 et EP-A- 735984 dont l'enseignement est incorporé ici. On peut plus particulièrement utiliser les supports à base d'oxyde de cérium et de zirconium dans lesquels ces oxydes sont présents dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1. Pour ces mêmes supports, on peut aussi utiliser ceux qui se présentent sous forme d'une solution solide. Dans ce cas, les spectres en diffraction X du support révèlent au sein de
25 ce dernier l'existence d'une seule phase homogène. Pour les supports les plus riches en cérium, cette phase correspond en fait à celle d'un oxyde cérrique CeO_2 cubique cristallisé et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à un oxyde cérrique pur, traduisant ainsi l'incorporation du zirconium dans le réseau cristallin
30 de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

On peut encore mentionner pour les mélanges d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium à base de ces deux oxydes et en outre d'oxyde de scandium ou d'une terre rare autre que le cérium, et notamment ceux décrits dans la demande de brevet WO 97/43214 dont l'enseignement est incorporé ici. Cette demande décrit en particulier des
35 compositions à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde d'yttrium, ou encore, outre l'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium à base d'au moins un autre oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares à l'exception du cérium, dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1.

Ces compositions présentent une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 35m²/g et une capacité de stockage de l'oxygène à 400°C d'au moins 1,5ml d'O₂/g.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le support est à base d'oxyde de cérium et il comprend en outre de la silice. Des supports de ce type sont décrits dans les demandes de brevets EP-A-207857 et EP-A-547924 dont l'enseignement est incorporé ici.

10 La teneur totale en manganèse, alcalin, et alcalino-terreux peut varier dans de larges proportions. La teneur minimale est celle en deçà de laquelle on n'observe plus d'activité d'adsorption des NO_x. Cette teneur peut être comprise notamment entre 2 et 50%, plus particulièrement entre 5 et 30%, cette teneur étant exprimée en % atomique par rapport à la somme des moles d'oxyde(s) du support et des éléments concernés de la phase active. Les teneurs respectives en manganèse, alcalin, et alcalino-terreux peuvent aussi varier dans de larges proportions, la teneur en
15 manganèse peut être notamment égale à, ou proche de celle en alcalin ou alcalino-terreux.

Selon une variante intéressante de l'invention, l'alcalin est le potassium dans une teneur (comme exprimée ci-dessus) qui peut être comprise entre 10 et 50% et plus particulièrement entre 30 et 50%.

20 On peut préparer la première composition du composé de l'invention par un procédé dans lequel on met en contact le support avec le manganèse et au moins un autre élément A ou avec des précurseurs du manganèse et d'au moins un autre élément A et où on calcine l'ensemble à une température suffisante pour créer une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A.

25 Une méthode utilisable pour la mise en contact précitée est l'imprégnation. On forme ainsi tout d'abord une solution ou une barbotine de sels ou de composés des éléments de la phase supportée.

A titre de sels, on peut choisir les sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures.

30 On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates.

On imprègne ensuite le support avec la solution ou la barbotine.

On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec
35 consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

Il peut être avantageux d'effectuer le dépôt des éléments de la phase active en deux étapes. Ainsi, on peut avantageusement déposer le manganèse dans un premier temps puis l'élément A dans un deuxième.

Après imprégnation, le support est éventuellement séché puis il est calciné. Il est à noter qu'il est possible d'utiliser un support qui n'a pas encore été calciné préalablement à l'imprégnation.

Le dépôt de la phase active peut aussi se faire par atomisation d'une suspension à base de sels ou de composés des éléments de la phase active et du support. On calcine ensuite le produit atomisé ainsi obtenu.

La calcination se fait, comme indiqué plus haut, à une température suffisante pour créer une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A. Cette température varie suivant la nature de l'élément A mais, dans le cas d'une calcination sous air, elle est généralement d'au moins 600°C plus particulièrement d'au moins 700°C, elle peut être notamment comprise entre 800°C et 850°C. Des températures supérieures ne sont généralement pas nécessaires dans la mesure où la liaison chimique entre le manganèse et l'élément A est déjà formée mais par contre elles peuvent entraîner une diminution de la surface spécifique du support susceptible de diminuer les propriétés catalytiques de la composition. La durée de la calcination dépend notamment de la température et elle est fixée aussi de manière à être suffisante pour créer une liaison chimique des éléments.

La seconde composition du composé de l'invention va maintenant être décrite.

Cette composition comporte aussi un support et une phase active.

Ce qui a été dit plus haut au sujet de la phase active de la première composition s'applique aussi ici, notamment en ce qui concerne la nature des éléments de cette phase et leur quantité. Ainsi, l'élément B peut être plus particulièrement le sodium, le potassium ou le baryum.

La phase active de la seconde composition peut être aussi à base de manganèse et d'au moins une terre rare. Cette terre rare peut être plus particulièrement choisie parmi le cérium, le terbium, le gadolinium, le samarium, le néodyme et le praséodyme. La teneur totale en manganèse, alcalin, alcalino-terreux ou en terre rare peut varier entre 1 et 50%, plus particulièrement entre 5 et 30%. Cette teneur est exprimée en % atomique par rapport à la somme des moles d'oxyde(s) du support et des éléments concernés de la phase supportée. Les teneurs respectives en manganèse, alcalin, alcalino-terreux ou en terres rares peuvent aussi varier dans de larges proportions, la teneur en manganèse peut être notamment égale à, ou proche de celle en élément B.

L'invention couvre le cas où la phase active consiste essentiellement en du manganèse et en un ou plusieurs autres éléments B choisi parmi les alcalino-terreux et les terres rares. Par "consiste essentiellement" on entend que la composition de

l'invention peut avoir une activité de piège à NOx en l'absence dans la phase active de tout élément autre que le manganèse et le ou les éléments B, comme par exemple un élément du type métal précieux ou autre métal utilisé habituellement en catalyse.

Comme indiqué plus haut, une caractéristique de la seconde composition est qu'elle présente ou est susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins 10m²/g après calcination 8 heures à 800°C. Cette surface spécifique peut être notamment d'au moins 20m²/g après calcination à la même température et sur la même durée. Plus particulièrement, cette surface spécifique est d'au moins 80m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 100m²/g après calcination 8 heures à 800°C.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Cette caractéristique de surface est obtenue par le choix d'un support convenable, présentant notamment une surface spécifique suffisamment élevée.

Ce support peut être à base d'alumine. On peut utiliser ici tout type d'alumine susceptible de présenter une surface spécifique suffisante pour une application en catalyse. On peut mentionner les alumines issues de la déshydratation rapide d'au moins un hydroxyde d'aluminium, tel que la bayerite, l'hydrargillite ou gibbsite, la nordstrandite, et/ou d'au moins un oxyhydroxyde d'aluminium tel que la boehmite, la pseudoboehmite et le diaspoire.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise une alumine stabilisée. Comme élément stabilisant on peut citer les terres rares, le baryum, le silicium et le zirconium. Comme terre rare on peut mentionner tout particulièrement le cérium, le lanthane ou le mélange lanthane-néodyme.

La préparation de l'alumine stabilisée se fait d'une manière connue en soi, notamment par imprégnation de l'alumine par des solutions de sels, comme les nitrates, des éléments stabilisants précités ou encore par coséchage d'un précurseur d'alumine et de sels de ces éléments puis calcination.

On peut citer par ailleurs une autre préparation de l'alumine stabilisée dans laquelle la poudre d'alumine issue de la déshydratation rapide d'un hydroxyde ou d'un oxyhydroxyde d'aluminium est soumise à une opération de mûrissement en présence d'un agent stabilisant constitué par un composé du lanthane et, éventuellement, un composé du néodyme, ce composé pouvant être plus particulièrement un sel. Le mûrissement peut se faire par mise en suspension de l'alumine dans l'eau puis chauffage à une température comprise par exemple entre 70 et 110°C. Après le mûrissement, l'alumine est soumise à un traitement thermique.

Une autre préparation consiste en un type de traitement similaire mais avec le baryum.

La teneur en stabilisant exprimée en poids d'oxyde de stabilisant par rapport à l'alumine stabilisée est comprise généralement entre 1,5 et 15%, plus particulièrement
5 entre 2,5 et 11%.

Le support peut aussi être à base de silice.

Il peut aussi être à base de silice et d'oxyde de titane dans une proportion atomique Ti/Ti+Si comprise entre 0,1 et 15%. Cette proportion peut être plus particulièrement comprise entre 0,1 et 10%. Un tel support est décrit notamment dans la
10 demande de brevet WO 99/01216 dont l'enseignement est incorporé ici.

Comme autre support convenable, on peut utiliser ceux à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, ces oxydes pouvant se présenter sous la forme d'un oxyde mixte ou d'une solution solide de l'oxyde de zirconium dans l'oxyde de cérium ou réciproquement. Ces supports sont obtenus par un premier type de procédé qui
15 comprend une étape dans laquelle on forme un mélange comprenant de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de cérium et on lave ou on imprègne le mélange ainsi formé par un composé alcoylé ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 2. Le mélange imprégné est ensuite calciné.

Le composé alcoylé peut être choisi notamment parmi les produits de formule (2)
20 $R_1-((CH_2)_x-O)_n-R_2$ dans laquelle R_1 et R_2 représentent des groupes alkyles linéaires ou non, ou H ou OH ou Cl ou Br ou I; n est un nombre compris entre 1 et 100; et x est un nombre compris entre 1 et 4, ou encore ceux de formule (3) $(R_3,R_4)-\phi-((CH_2)_x-O)_n-OH$ dans laquelle ϕ désigne un cycle benzénique, R_3 et R_4 sont des substituants identiques ou différents de ce cycle et représentent l'hydrogène ou des groupes alkyles
25 linéaires ou non ayant de 1 à 20 atomes de carbone, x et n étant définis comme précédemment; ou encore ceux de formule (4) $R_4O-((CH_2)_x-O)_n-H$ où R_4 représente un groupe alcool linéaire ou non, ayant de 1 à 20 atomes de carbone; x et n étant définis comme précédemment; et ceux de formule (5) $R_5-S-((CH_2)_x-O)_n-H$ où R_5 représente un groupe alkyle linéaire ou non ayant de 1 à 20 atomes de carbone, x et n
30 étant définis comme précédemment. On pourra se référer pour ces produits à la demande de brevet WO 98/16472 dont l'enseignement est incorporé ici.

Ces supports peuvent être aussi obtenus par un second type de procédé qui comprend une étape dans laquelle on fait réagir une solution d'un sel de cérium, une solution d'un sel de zirconium et un additif choisi parmi les tensioactifs anioniques, les
35 tensioactifs non ioniques, les polyéthylènes glycols, les acides carboxyliques et leurs sels, la réaction pouvant éventuellement avoir lieu en présence d'une base et/ou d'un agent oxydant.

Comme tensioactifs anioniques on peut utiliser plus particulièrement les carboxylates, les phosphates, les sulfates et les sulfonates. Parmi les tensioactifs non ioniques on peut utiliser de préférence les alkyl phénols éthoxylés et les amines éthoxylées.

- 5 La réaction entre les sels de zirconium et de cérium peut se faire en chauffant la solution contenant les sels, il s'agit alors d'une réaction de thermohydrolyse. Elle peut aussi se faire par précipitation en introduisant une base dans la solution contenant les sels.

On pourra se référer pour ces produits à la demande de brevet WO 98/45212
10 dont l'enseignement est incorporé ici.

- La préparation de la seconde composition peut se faire avec les mêmes méthodes que celles qui ont été données plus haut pour la première. On notera qu'après la mise en contact du support avec les éléments de la phase active, on calcine l'ensemble à une température suffisante pour que ces éléments soient présents sous
15 forme d'oxydes. Généralement, cette température est d'au moins 500°C, plus particulièrement d'au moins 600°C.

Le composé de l'invention tel que décrit plus haut se présente sous forme d'une poudre mais il peut éventuellement être mise en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables.

- 20 L'invention concerne aussi un système, utilisable pour le piègeage des NOx, qui comprend un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et incorporant le composé selon l'invention, ce revêtement étant déposé sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou céramique.

Ce système peut se présenter sous différents modes de réalisation.

- 25 Selon un premier mode, le système comprend un substrat et un revêtement constitué par deux couches superposées. Dans ce cas, la première couche contient la première composition du composé et la seconde couche contient la seconde composition. L'ordre des couches peut être quelconque, c'est à dire que la couche interne en contact avec le substrat peut contenir soit la première soit la seconde
30 composition, la couche externe déposée sur la première contenant alors l'autre composition du composé.

Selon un second mode de réalisation, le composé est présent dans le revêtement sous la forme d'une couche unique qui comprend dans ce cas les deux compositions précitées, sous la forme d'un mélange, obtenu par exemple par mélange mécanique.

- 35 Un troisième mode de réalisation est envisageable. Dans ce cas, le système comprend deux substrats juxtaposés, chaque substrat comprenant un revêtement. Le revêtement du premier substrat contient la première composition et le revêtement du second substrat contient la seconde composition.

L'invention concerne par ailleurs l'utilisation d'un composé tel que décrit plus haut dans la fabrication d'un tel système.

L'invention concerne aussi un procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote mettant en œuvre le composé de l'invention.

Les gaz susceptibles d'être traités dans le cadre de la présente invention sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

Le composé de l'invention fonctionne comme pièges à NOx lorsqu'il est mis en contact avec des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion stoechiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique $\lambda = 1$, c'est à dire les gaz pour lesquels la valeur de λ est supérieure à 1. La valeur λ est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. De tels gaz peuvent être ceux de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) par exemple d'au moins 2% ainsi que ceux qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5% et 20%.

L'invention s'applique aussi aux gaz du type ci-dessus qui peuvent contenir en outre de l'eau dans une quantité de l'ordre de 10% par exemple.

Un exemple va maintenant être donné.

Dans cet exemple, le test d'évaluation des pièges à NOx est réalisé de la manière suivante :

On charge 0,15 g de chacun des pièges à NOx (première composition et seconde composition) en poudre dans un réacteur en quartz. La poudre utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250 mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume):

- NO : 300 vpm
- O₂ : 10 %
- CO₂ : 10 %
- H₂O : 10 %

- N₂ : qsp 100 %

Le débit global est de 30 NI/h.

La VVH est de l'ordre de 150.000 h⁻¹.

Les signaux de NO et NO_x (NO_x = NO + NO₂) sont enregistrés en permanence.

5 ainsi que la température dans le réacteur.

Les signaux de NO et NO_x sont donnés par un analyseur de NO_x ECOPHYSICS, basé sur le principe de la chimiluminescence.

L'évaluation des pièges à NO_x s'effectue en déterminant la quantité totale de NO_x adsorbés (exprimée en mgNO/g de phase piège ou active) jusqu'à saturation de la
10 phase piège. L'expérience est répétée à différentes températures entre 250°C et 500°C. Il est ainsi possible de déterminer la zone de température optimale pour le fonctionnement des pièges à NO_x.

A) Première composition

15

Matières premières:

On utilise du nitrate de manganèse Mn(NO₃)₂.4H₂O et du nitrate de potassium KNO₃ 99,5%.

Le support utilisé est du type de celui décrit dans l'exemple 4 de la demande de
20 brevet WO 97/43214, c'est à dire un support à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'oxyde de lanthane mais dans les proportions respectives en poids par rapport aux oxydes de 72/24/4.

Préparation de la composition :

25 On procède en deux étapes pour le dépôt.

1^{ère} étape : Dépôt du premier élément actif

Cette étape consiste à déposer l'élément actif Mn dans une quantité égale à 10% atomique et calculée de la manière suivante :

$$[Mn]/([Mn] + [CeO_2] + [ZrO_2] + [La_2O_3]) = 0,10$$

30 2^{ème} étape : Dépôt du second élément actif:

Cette étape consiste à déposer le deuxième élément actif K dans une quantité de 10% atomique et calculée de la manière suivante :

$$[K]/([Mn] + [K] + [CeO_2] + [ZrO_2] + [La_2O_3]) = 0,10$$

Le dépôt se fait par la méthode d'imprégnation à sec. Cette méthode consiste à
35 imprégner le support considéré avec l'élément de la phase active dissout dans une solution de volume égal au volume poreux du support (déterminé à l'eau : 0.5 cm³/g) et de concentration permettant d'atteindre la concentration recherchée.

Dans le cas présent les éléments sont imprégnés sur le support l'un à la suite de l'autre.

Le protocole opératoire est le suivant :

- 5 - Imprégnation à sec du premier élément
- Séchage à l'étuve (110°C, 2H)
- Calcination 2h 600°C
- Imprégnation à sec du deuxième élément
- Séchage à l'étuve (110°C, 2H)
- Calcination 2h 800°C

10

B) Deuxième composition

Matières premières:

- On utilise du nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ et du nitrate de potassium
- 15 KNO_3 99,5%.

Le support utilisé est une alumine SB3 Condea qui a été stabilisée par imprégnation à 10% atomique de Ce puis calcination 2 heures à 500°C.

Préparation de la composition :

- On procède en deux étapes pour le dépôt de la même manière que pour la
- 20 première composition (imprégnation à sec, volume poreux du support déterminé à l'eau de $0,8cm^3/g$) avec les éléments Mn et K dans les mêmes quantités, la première calcination ayant lieu à 500°C et la seconde à 800°C. La composition ainsi obtenue présente une surface BET de $117m^2/g$.

25

Les résultats en catalyse sont donnés ci-dessous.

T°C	Quantité de NOx stockée (mg de NOx/g de phase active)
250	10
300	12
350	22
400	19
450	16
500	9

On observe donc une activité de piège à NOx sur toute la gamme de températures entre 250°C et 500°C. Cette activité a lieu en l'absence de métal précieux.

REVENDEICATIONS

- 5 1- Composé utilisable comme piège à NOx, caractérisé en ce qu'il comprend une association :
- d'une première composition comprenant un support et une phase active, la phase active étant à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A étant
 - 10 chimiquement liés;
 - d'une seconde composition comprenant un support et une phase active à base de manganèse et d'au moins un autre élément B choisi parmi les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, cette seconde composition présentant ou étant
 - 15 susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins $10\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $20\text{m}^2/\text{g}$ et encore plus particulièrement d'au moins $80\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 8 heures à 800°C .
- 2- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la seconde composition présente ou est susceptible de présenter une surface spécifique d'au moins $100\text{m}^2/\text{g}$
- 20 après calcination 8 heures à 800°C .
- 3- Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les éléments A et B sont choisis parmi le potassium, le sodium ou le baryum.
- 25 4- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support de la seconde composition est à base d'alumine ou d'alumine stabilisée par du silicium, du zirconium, du baryum ou une terre rare.
- 5- Composé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le support de
- 30 la seconde composition est à base de silice.
- 6- Composé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le support de la seconde composition est à base de silice et d'oxyde de titane dans une proportion atomique $\text{Ti}/\text{Ti}+\text{Si}$ comprise entre 0,1 et 15%.
- 35 7- Composé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le support de la seconde composition est à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, ce support ayant été obtenu par un procédé dans lequel on forme un mélange

comprenant de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de cérium et on lave ou on imprègne le mélange ainsi formé par un composé alcoxylé ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 2.

- 5 8- Composé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le support de la seconde composition est à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, ce support ayant été obtenu par un procédé dans lequel on fait réagir une solution d'un sel de cérium, une solution d'un sel de zirconium et un additif choisi parmi les
10 tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylènes glycols, les acides carboxyliques et leurs sels, la réaction pouvant éventuellement avoir lieu en présence d'une base et/ou d'un agent oxydant.

- 9- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support de la première composition est à base d'un oxyde choisi parmi l'alumine,
15 l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium ou leurs mélanges.

- 10- Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support de la première composition est à base d'oxyde de cérium et il comprend en outre de la silice.

- 20 11- Système comprenant un substrat et un revêtement incorporant le composé selon l'une des revendications 1 à 10, sur ce substrat, le composé étant présent dans le revêtement sous la forme d'une première couche contenant la première composition précitée et d'une seconde couche contenant la seconde composition précitée.

- 25 12- Système comprenant un substrat et un revêtement incorporant le composé selon l'une des revendications 1 à 10, sur ce substrat, le composé étant présent dans le revêtement sous la forme d'un mélange des deux compositions précitées.

- 30 13- Système comprenant deux substrats juxtaposés, un revêtement sur chacun desdits substrats et un composé selon l'une des revendications 1 à 10, ledit composé étant présent dans le revêtement sur le premier substrat sous la forme de la première composition précitée et dans le revêtement sur le second substrat sous la forme de la seconde composition précitée.

- 35 14- Procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise un composé selon l'une des revendications 1 à 10 ou un système selon l'un des revendications 11 à 13.

- 15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement de moteur à combustion interne.
- 5 16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'on traite un gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique.
- 10 17- Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 10 pour la fabrication d'un système pour le traitement d'un gaz d'échappement de moteur à combustion interne.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J35/00 B01J23/34 B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ;FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 March 1997 (1997-03-26) abstract; claims 1,3	1,3,4, 14-17
A	US 5 362 463 A (STILES ALVIN B ET AL) 8 November 1994 (1994-11-08) claim 1	1,3,4, 14-17
A	US 5 645 804 A (FURUYAMA MASATAKA ET AL) 8 July 1997 (1997-07-08) column 3, line 43 - line 60; claims 5,11; examples 18,19	1,4,6,7, 14-17
A	FR 2 738 756 A (RHONE POULENC CHIMIE) 21 March 1997 (1997-03-21) claims 1,3,7	1,7-9, 14-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2000

Date of mailing of the international search report

08/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01227

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0764460	A	26-03-1997	US 5837212 A	17-11-1998
			JP 9112252 A	28-04-1997
<hr/>				
US 5362463	A	08-11-1994	AT 178501 T	15-04-1999
			AU 675455 B	06-02-1997
			AU 5010093 A	15-03-1994
			CA 2140366 A	03-03-1994
			DE 69324365 D	12-05-1999
			DE 69324365 T	04-11-1999
			EP 0656809 A	14-06-1995
			JP 8503880 T	30-04-1996
			WO 9404258 A	03-03-1994
<hr/>				
US 5645804	A	08-07-1997	JP 5200255 A	10-08-1993
			JP 5237346 A	17-09-1993
			JP 5301027 A	16-11-1993
			JP 5146643 A	15-06-1993
			DE 4221363 A	14-01-1993
			FR 2678176 A	31-12-1992
			GB 2257696 A, B	20-01-1993
			JP 5237336 A	17-09-1993
<hr/>				
FR 2738756	A	21-03-1997	AU 7088196 A	09-04-1997
			BR 9610631 A	16-03-1999
			CA 2230714 A	27-03-1997
			CN 1200053 A	25-11-1998
			EP 0861116 A	02-09-1998
			WO 9710892 A	27-03-1997
			JP 11500354 T	12-01-1999
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/01227

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01J35/00 B01J23/34 B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ; FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 mars 1997 (1997-03-26) abrégé; revendications 1,3	1,3,4, 14-17
A	US 5 362 463 A (STILES ALVIN B ET AL) 8 novembre 1994 (1994-11-08) revendication 1	1,3,4, 14-17
A	US 5 645 804 A (FURUYAMA MASATAKA ET AL) 8 juillet 1997 (1997-07-08) colonne 3, ligne 43 - ligne 60; revendications 5,11; exemples 18,19	1,4,6,7, 14-17
A	FR 2 738 756 A (RHONE POULENC CHIMIE) 21 mars 1997 (1997-03-21) revendications 1,3,7	1,7-9, 14-17

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

1 Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cite pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Faria, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De...nde Internationale No

PCT/FR 00/01227

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0764460 A	26-03-1997	US 5837212 A JP 9112252 A	17-11-1998 28-04-1997
US 5362463 A	08-11-1994	AT 178501 T AU 675455 B AU 5010093 A CA 2140366 A DE 69324365 D DE 69324365 T EP 0656809 A JP 8503880 T WO 9404258 A	15-04-1999 06-02-1997 15-03-1994 03-03-1994 12-05-1999 04-11-1999 14-06-1995 30-04-1996 03-03-1994
US 5645804 A	08-07-1997	JP 5200255 A JP 5237346 A JP 5301027 A JP 5146643 A DE 4221363 A FR 2678176 A GB 2257696 A, B JP 5237336 A	10-08-1993 17-09-1993 16-11-1993 15-06-1993 14-01-1993 31-12-1992 20-01-1993 17-09-1993
FR 2738756 A	21-03-1997	AU 7088196 A BR 9610631 A CA 2230714 A CN 1200053 A EP 0861116 A WO 9710892 A JP 11500354 T	09-04-1997 16-03-1999 27-03-1997 25-11-1998 02-09-1998 27-03-1997 12-01-1999